

⑤1

Int. Cl.:

C 09 b, 23/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 a, 23/10

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 345 462

Aktenzeichen: P 23 45 462.8

Anmeldetag: 8. September 1973

Offenlegungstag: 21. März 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 13. September 1972

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 288647

⑤4

Bezeichnung: Neue Farbstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: GAF Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

⑦2

Als Erfinder benannt: Plue, Arnold Frederick, Woodland Park, East Greenbush,
N.Y. (V.St.A.)

DT 2 345 462

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0611) 281134
2870146 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39SK/SK
Case FDW-618GAF Corporation
140 west 51st Street
New York, N.Y. / USA

Neue Farbstoffe und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue, basisch substituierte kationische Farbstoffe mit besonderer Affinität für synthetische Fasern und die insbesondere geeignet sind zum Färben von Fasern, wie Polyacrylnitril, kationisch anfärbbares Nylon und Polyesterfasern, in gelben Tönen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe sind insbesondere durch ihre leuchtenden Töne, hohen Fluoreszenzeigenschaften, gute Erschöpfung und guten Aufbau sowie ein hohes Maß an Lichtechtheit und Sublimations-echtheit gekennzeichnet.

Mit der Einführung vieler der neuen synthetischen Fasern wurde es offenbar, daß viele verfügbaren Farbstoffe zur Bildung annehmbarer Färbungen nicht ausreichten; es wurden kostspielige und weitgehende Anstrengungen unternommen, Farbstoffe zum Färben dieser synthetischen Fasern zu finden, die per se und auf den Fasern oder Stoffen zufriedenstellende Eigenschaften haben.

409812/1144

Erfindungsgemäß wurden nun gelbe Fluoreszenzfarbstoffe gefunden, die durch ihre ausgezeichnete leuchtende gelbe Fluoreszenz, gute Erschöpfung und guten Aufbau, Lichtechtheit usw., gekennzeichnet sind. Die erfindungsgemäßen neuen Farbstoffe umfassen

er Formel:

Chemical structure of a substituted indole derivative, showing the indole ring system, substituents R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 , and a positive charge (+) on the nitrogen atom.

409812 / 1144

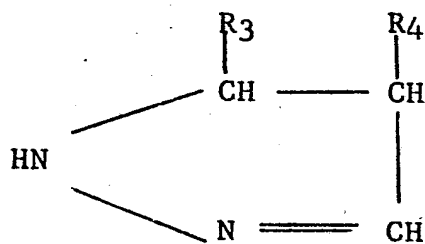
Die hier verwendeten Bezeichnungen "niedrig Alkyl" und "niedrig^a
bis oder
Alkoxy" umfassen Reste mit/weniger als 4 Kohlenstoffatomen,
vorzugsweise Methyl oder Methoxy.

Die hier verwendete Bezeichnung "Aralkyl" bezieht sich/auf den
Benzylrest, und die Bezeichnung "Aryl" auf den Phenylrest.

Die Bezeichnung "Cycloalkyl" bedeutet vorzugsweise Cyclohexyl.

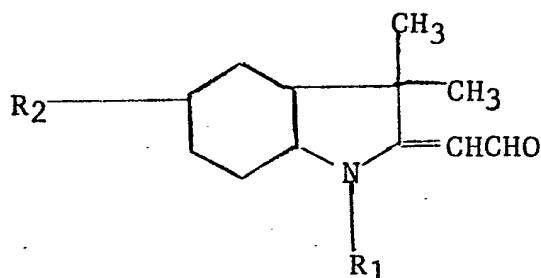
Besonders bevorzugte Verbindungen sind diejenigen, in welchen
 R_1 für niedrig Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen, d.h. Methyl,
Äthyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl oder Cyclohexyl steht; R_2
Wasserstoff, Methyl, niedrig Alkoxy, d.h..Methoxy, Äthoxy, Prop-
oxy, Butoxy, Chlor, Brom, Fluor oder Nitro steht; R_3 und R_4 für
Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine durch Chlor, Brom, Fluor,
Methyl, Trifluormethyl, niedrig Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen
Nitro, Cyan, niedrig Carbalkoxy und Acylamido substituierte
Phenylgruppe stehen; R_5 Phenyl oder eine durch Chlor, Brom, Fluor,
Methyl, Trifluormethyl, niedrig Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen,
Nitro, Cyan, niedrig Carbalkoxy und Acylamido substituierte
Phenylgruppe steht; und X Chlor, Brom oder Methylsulfat bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hergestellt, indem
man etwa äquimolare Mengen bis zu einem jeweiligen 10-%igen
Überschuß eines 2-Pyrazolins der Formel



439812/1144

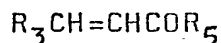
in welcher R_3 , R_4 und R_5 die obige Bedeutung haben, mit einem Fischer'schen Aldehyd (1,3,3-Trimethyl- Δ -2, α -indolinacetaldehyd) der Formel:



umsetzt, in welcher R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben. Die Reaktion erfolgt zweckmäßig in einem alkoholischen Lösungsmittel in einem Mineralsäuremedium bei einer Temperatur zwischen etwa 50-60°C. Das beim Abkühlen auskristallisierende Reaktionsprodukt wird in üblicher Weise, z.B.. durch Filtrieren, Waschen mit Wasser, Alkohol oder wässrigem Alkohol gewonnen und dann getrocknet.

Das Pyrazolin kann erfindungsgemäß auch in situ hergestellt und dann ohne jegliche Isolierung in der Reaktion verwendet werden. Dies hat den Vorteil, daß die vorangehende Herstellungsstufe des Pyrazolins eliminiert wird.

Das erfindungsgemäße neue Verfahren unter Verwendung des in situ gebildeten Pyrazolins besteht in der Umsetzung eines Benzalacetophenons der Formel



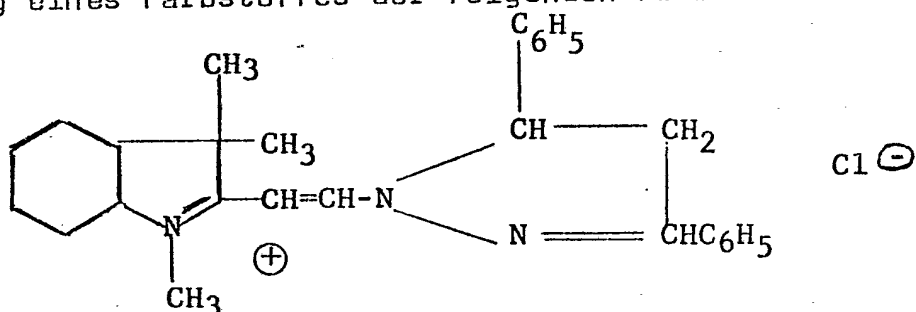
unter Rückfluß mit einer etwa äquivalenten Menge bis zu einem 10-%igen Überschuß an Hydrazin oder Hydrazinhydrat in einem alkoholischen Medium. Die Reaktionsmischung wird dann auf 50-60°C. mit dem 1,3,3-Trimethyl- Δ -2, α -indolinacetaldehyd abgekühlt, und das beim Abkühlen gebildete, kristallisierte Reaktionsprodukt wird in üblicher Weise gewonnen.

409812/1144

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das erfindungsgemäße Verfahren ohne es zu beschränken.

Beispiel 1

Herstellung eines Farbstoffes der folgenden Formel:



50 ccm Äthanol, 25 ccm Wasser, 16 g 3,5-Diphenyl-2-pyrazolin, 15 g 1,3,3-Trimethyl- Δ -2,3-indolinacetaldehyd und 15 ccm konz. Salzsäure wurden für sehr kurze Zeit auf 50°C. erhitzt. Dann wurde die Mischung abkühlen gelassen. Als die Mischung 30°C. erreichte, wurde die Kristallisation des Reaktionsproduktes durch Animpfen eingeleitet. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das gebildete kristallisierte Produkt abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 45°C. unter Vakuum erhielt man 32 g eines gelben Produktes gemäß der obigen Formel.

Beispiel 2

Herstellung des Farbstoffes von Beispiel 1 in situ

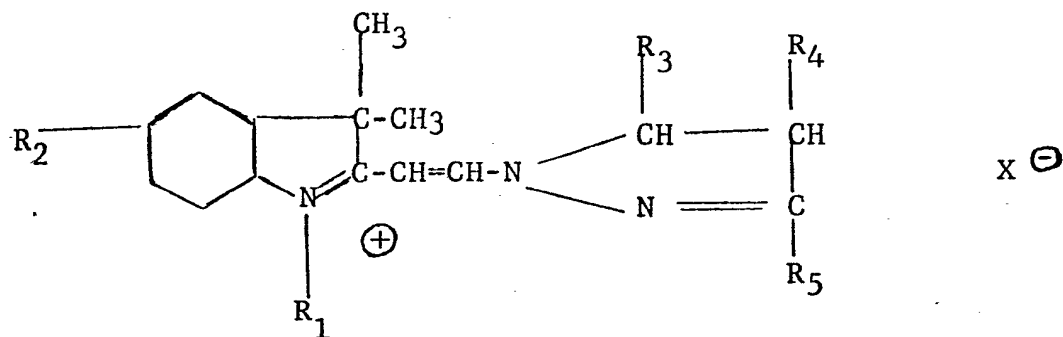
52 g Benzalacetophenon, 25 ccm Äthanol und 15 g Hydrazinhydrat (85-%ig) wurden zusammen 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt, dann wurde sich Reaktionsmischung auf 60°C. abkühlen gelassen. Es wurden 50 ccm konz. Salzsäure und 52,5 g 1,3,3-Trimethyl- Δ -2,3-indolinacetaldehyd zugefügt und die erhaltene Mischung gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf 45°C. wurde die Kristallisation des Reaktionsproduktes durch Animpfen eingeleitet. Die Mischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur mit Rühren stehen gelassen

409812/1144

und dann 4 Stunden in einem Kühlschrank gekühlt. Das kristallisierte Produkt wurde abfiltriert, leicht mit kaltem Äthanol gewaschen und unter Vakuum bei 40-45°C. getrocknet. So erhielt man eine Ausbeute von 98 g.

Beispiel 3 bis 31

Beispiel 2 wurde zur Herstellung der folgenden leuchtend gelben Fluoreszenzfarbstoffe wiederholt:



Beisp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X
3	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Cl
4	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	Cl
5	CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	Cl
6	CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Cl
7	CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	p-ClC ₆ H ₄	Cl
8	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	H	p-ClC ₆ H ₄	Cl
9	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Cl
10	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	H	p-BrC ₆ H ₄	Cl
11	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Br
12	C ₆ H ₅ CH ₂	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cl
13	C ₆ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cl
14	CH ₃	CH ₃	m-BrC ₆ H ₄	H	m-BrC ₆ H ₄	Cl
15	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	H	p-CF ₃ C ₆ H ₄	Cl
16	CH ₃	C ₄ H ₉ O	o-FC ₆ H ₄	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	Cl
17	CH ₃	Cl	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	Cl
18	CH ₃	Br	o-CNC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	Cl
19	CH ₃	F	m-CH ₃ OOCC ₆ H ₄	H	m-CH ₃ OOCC ₆ H ₄	Cl
20	CH ₃	NO ₂	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cl
21	CH ₃	H	p-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	Cl
22	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	p-FC ₆ H ₄	Cl

Beisp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X
23	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	m-CNC ₆ H ₄	Cl
24	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	Cl
25	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	OSO ₃ CH ₃
26	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
27	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl
28	CH ₃	H	C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl
29	CH ₃	H	C ₆ H ₅	o-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl
30	CH ₃	H	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl
31	CH ₃	H	C ₆ H ₅	m-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl

Beispiel 32

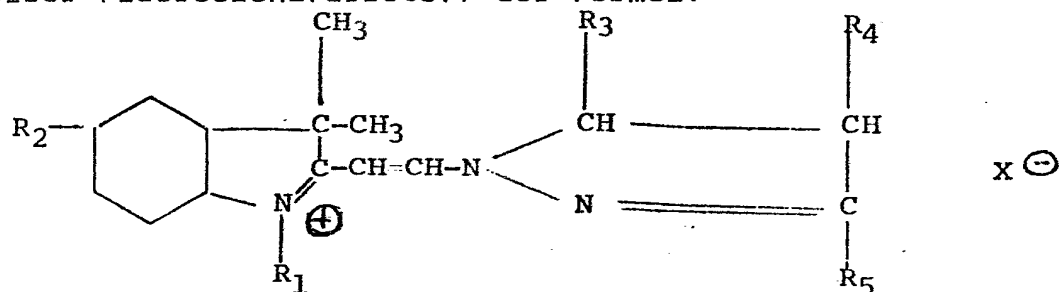
Farben von Orlon 75 (Polyacrylnitril)-Fasern

Es wurden wässrige Farbstoffbäder hergestellt, die 1, 2, 3, 4, 5 und 6 % des Farbstoffes von Beispiel 2, bezogen auf das Gewicht der zu färbenden Faser, enthielten. Beim tatsächlichen Färben wurde ein Verhältnis von Material zu Flüssigkeit von 1:40 verwendet. Jedem Bad wurden 3 % Essigsäure, bezogen auf das Gewicht der Fasern, zugegeben. Den Bädern wurden 3 g Stränge aus Polyacrylnitrilfasermaterial zugegeben, dann wurden sie innerhalb von 20-30 Minuten zum Sieden erhitzt und 1 Stunde gekocht. Anschließend wurden die Stränge aus den Bädern entfernt, gewaschen und getrocknet. Man erhielt leuchtend fluoreszierende, grünlich-gelbe Färbungen. Aufbau- und Erschöpfungseigenschaften der Färbungen waren ausgezeichnet, ebenso die Licht- und Sublimationseigenschaften.

In den obigen Formeln steht niedrig Carboalkoxy bzw. Acylamido insbesondere für Reste, die in der Alkoxy- bzw. Acylamidogruppe 1-4 Kohlenstoffatome enthalten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.- Gelber Fluoreszenzfarbstoff der Formel:



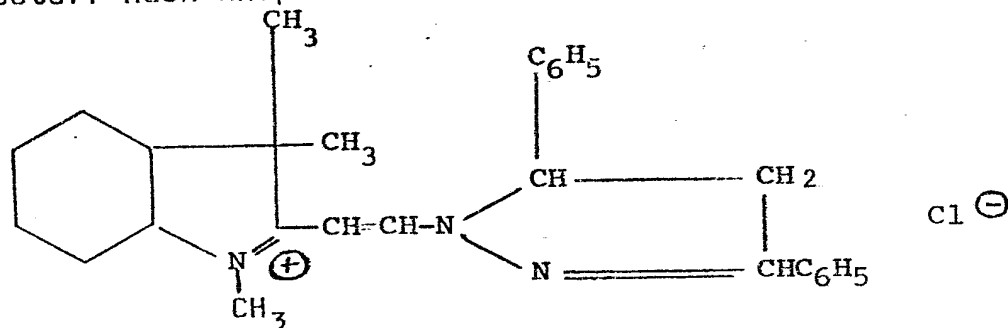
in welcher R für niedrig Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl steht, R_2 Wasserstoff, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy, Halogen oder NO_2 bedeutet, R_3 und R_4 jeweils für Wasserstoff, niedrig Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl stehen, wobei der Substituent Halogen, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy, niedrig Carbalkoxy, Trifluormethyl, Acylamido, Nitro oder Cyan sein kann, R_5 für Aryl oder substituiertes Aryl steht, wobei der Substituent Halogen, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy, niedrig Carbalkoxy, Trifluormethyl, Acylamido, Nitro oder Cyan sein kann, und X für ein Anion aus der Gruppe von Halogen und Methylsulfat steht.

2.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 für eine niedrige Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder Cyclohexyl steht; R_2 für Wasserstoff, Methyl, niedrig Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Chlor, Brom, Fluor oder Nitro steht, R_3 und R_4 jeweils für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl stehen, wobei der Substituent Chlor, Brom, Fluor, Methyl, Trifluormethyl, niedrig Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Nitro, Cyan, niedrig Carbalkoxy oder Acylamido sein kann, R_5 für Phenyl oder substituiertes Phenyl steht, wobei der Substituent Chlor, Brom, Fluor, Methyl, Trifluormethyl, niedrig Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Nitro, Cyan, niedrig Carbalkoxy oder Acylamido sein kann, und X für

409812/1144

Chlor, Brom oder Methylsulfat steht.

3.- Farbstoff nach Anspruch 1 und 2 mit der Formel:



4.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Methyl steht, R₂ und R₄ jeweils Wasserstoff bedeuten, R₃ für Phenyl steht, R₅ eine alkoxy-substituierte Phenylgruppe bedeutet und X für Chlor steht.

5.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Methyl steht, R₂ und R₄ jeweils Wasserstoff bedeuten, R₃ für Chlorphenyl steht, R₅ Phenyl bedeutet und X für Chlor steht.

6.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Cyclohexyl steht, R₂ und R₄ jeweils Wasserstoff bedeuten, R₃ und R₅ jeweils Phenyl bedeuten und X für Chlor steht.

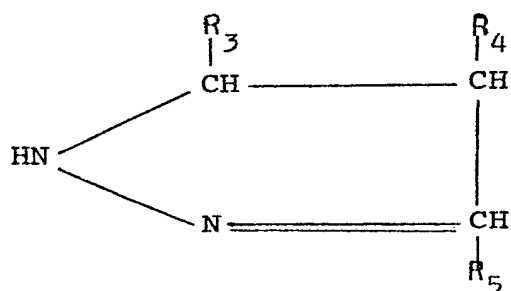
7.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Methyl steht, R₂ Nitro bedeutet, R₃ und R₅ jeweils Phenyl bedeuten, R₄ für Wasserstoff steht, und X Chlor bedeutet.

8.- Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Methyl steht, R₂ Wasserstoff bedeutet, R₃ und R₅ jeweils für Phenyl stehen und R₄ für CH₃CONHC₆H₄ steht.

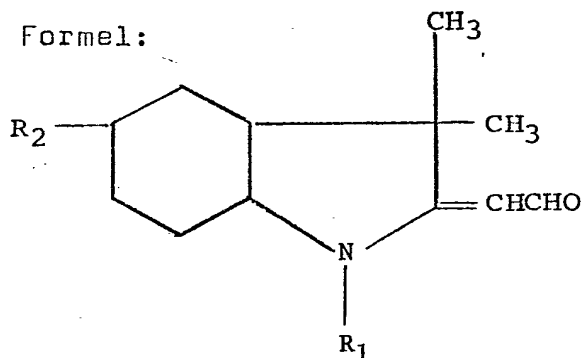
9.- Verfahren zur Herstellung eines gelben Fluoreszenzfarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man etwa äquimolare Mengen bis zu einem 10-%igen Überschuß eines der Reaktionsteilnehmer, nämlich ein 2-Pyrazolin der Formel:

409812/1144

2345462

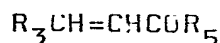


in welcher R_3 , R_4 und R_5 die in Anspruch 1 bis 8 angegebene Bedeutung haben, und/1,3,3-Trimethyl- Δ -2, α -indolinacetaldehyd der Formel:



in welchem R_1 und R_2 die in Anspruch 1 bis 8 angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

10.- Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzalacetophenon der Formel:



in welcher R_3 und R_5 die obige Bedeutung haben, mit etwa/äquivalenten Menge bis zu einem 10-%igen Überschuß eines der Reaktionsteilnehmer mit Hydrazinhydrat in Anwesenheit eines Alkohols umgesetzt, die Reaktionsmischung dann ansäuert und mit 1,3,3-Trimethyl- Δ -2, α -indolinacetaldehyd umgesetzt.

11.- Verfahren zum Färben synthetischer Fasern und Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Farbstoff gemäß Anspruch 1 bis 8 verwendet.

Der Patentanwalt:

409812/1144